

FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY

Laid-Open Patent Application
DE 198 05 719 A1

Int. Cl.⁶:
B 01 J 35/04
B 01 J 37/02
B 01 J 8/08
G 01 N 31/10

GERMAN PATENT AND
TRADEMARK OFFICE

(21) Serial number: 198 05 719.9
(22) Date of application: ~~2~~ December 1998 12 - Dec 98
(43) Date laid open: 19 August 1999

(71) Applicant: BASF AG, 67063 Ludwigshafen, Germany	(72) Inventors: Prof. Dr. Hartmut Hibst, 69198 Schriesheim, Germany Dr. Andreas Tenten, 67487 Maikammer, Germany Dr. Dirk Demuth, 68161 Mannheim, Germany Prof. Dr. Ferdi Schueth, 61440 Oberursel, Germany
(74) Attorneys: Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler and Isenbruck, Attorneys and Patent Attorneys, 68165 Mannheim	(55) Publications to be used for evaluation of patentability: German 37 42 332 C2 German 41 09 049 A1 US 5,324,483 US 4,099,923 WO 98 03 521 A1 WO 97 32 208 A1 MOATES, F. C., et al.: Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts. In: Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, p. 4801-4803; Chemical Abstracts, Vol. 107, 1987, Ref. 42179y.

The following statements are taken from the documents submitted by the applicant

- (54) Process for combinatorial preparation and testing of heterogeneous catalysts
- (57) The array of heterogeneous catalysts and/or their precursors is made from a body which preferably has parallel channels through it which contain in the at least n channels n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, with n having the value 2, preferably 10, especially preferably 100, particularly preferably 1000, and very specially preferably 10,000. A process to produce an array comprises the following steps:
- a1) Preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
 - a2) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions,
 - a3) simultaneous or sequential coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions so that a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is placed in each channel to achieve a predetermined composition, and
 - a4) if desired, heating the coated body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C for the purpose of drying and, optionally, sintering or calcining the catalysts and/or catalyst precursors.

Description

The invention concerns a process for combinatorial preparation and testing of heterogeneous catalysts, and the catalysts obtained by this process.

"Combinatorial" chemistry was developed to produce and study new chemical compounds, as an alternative to classical chemistry, which is directed at synthesis and study of individual substances. In this process, a large number of substances are reacted in a one-pot synthesis and examined to determine whether the resulting reaction mixture has the desired properties, such as pharmacological activity. If activity is found in one such reaction mixture, then a further step is necessary to determine which specific substance in the reaction mixture was responsible for the activity. Aside from the high cost of determining the actual active compound, it has also been difficult to prevent undesired side-reactions with a large number of reactants.

In another application of combinatorial synthesis, many compounds are synthesized by controlled metering and reacting a series of reactants in a multiplicity of separate reaction vessels. In this process, it is preferably to have a single reaction product in each reaction vessel so that, for example, if there is pharmacological activity in a mixture, the starting materials used to prepare it are known immediately.

The initial applications of this more specific combinatorial synthesis were in the search for new pharmacologically active substances. More recently, the synthetic process has been extended to low-molecular-weight organic compounds and to organic and inorganic catalysts.

Preparation of organic catalysts using combinatorial processes is described in F. M. Menger et al., "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry",

J. Org. Chem. 1995, 60, pages 6666 to 6667. Eight differently functionalized carboxylic acids were bound to a polyallylamine through amide bonds. Various metal ions were also bound to the polymer by complexing. The polymers obtained were then examined for their phosphatase activity. The paper does not describe how the catalysts were obtained by an automated preparation process. Only the preparation of individual catalysts is described.

C. L. Hill and R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), pages 103 to 111, describe combinatorial preparation and testing of polyoxometallates for aerobic oxidation of tetrahydrothiophene. The polyoxometallates were prepared by mixing different proportions of metal salt solutions of the desired metals. Tungstate, molybdate, and vanadate solutions and a sodium hydrogen phosphate solution were prepared. After measuring in the appropriate solutions, the pH was adjusted to a predetermined value and a reaction was carried out. The catalysts obtained were used in the dissolved form for the reaction. The paper does not describe whether the catalyst production was automated.

US Patent 5,449,754 describes processes for deliberate metering of different quantities of various liquid reagents into an array of reaction vessels which can, for example, resemble a spot test plate. That was done by moving the print head of an inkjet printer, connected to stock solutions

of the reactants, over the array with an X-Y positioner. The outputs of the liquids were controlled by a computer.

Infrared examination of combinatorially preparable libraries of heterogeneous catalysts is described in F. C. Moathes et al., "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4801 to 4803. The catalysts consisted of different metallic elements supported on aluminum oxide. They were examined with respect to their catalytic activity for hydrogen oxidation. The individual catalysts were prepared by soaking aluminum oxide pellets in the corresponding metal salt solutions, drying, and calcining. The paper does not state whether the production was automated.

The different pellets were deposited on predetermined positions on a carrier and contacted with hydrogen under reaction conditions. If there was catalytic activity, the catalyst heated up, and the heating was measured with an infrared camera, so that the active catalysts could be detected.

B. E. Baker et al., "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, pages 8721 to 8722, describe preparation of metal surfaces of various compositions by combinatorial processes. That was done by immersing a silane-coated glass plate at a predefined rate into a colloidal gold suspension so as to produce a gradient of the gold distribution on the substrate. After the plate was removed and dried, it was rotated 90° and immersed in a solution of silver ions so as to give another concentration gradient on the plate. That produced a continuous change of the surface composition.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", *Science* 268 (1995), pages 1738 to 1740, describe preparation of BiSrCaCuO and YBaCuO superconducting films on substrates. A combinatorial array of different metal compositions was produced by physical masking processes and vapor deposition techniques. After calcining, there are different compositions at the various positions in the array. They can be examined with microprobes, for example, to determine their conductivity.

WO 96/11878 describes not only preparation of such superconductor arrays but also preparation of zeolites. The required volumes of several metal salt solutions are metered, without previous mixing, with an ink jet onto a kind of spot plate, with precipitation on addition of the last solution. The preparation of BSCCO superconductors can also be accomplished by metering individual solutions of the nitrates of the required metals onto a kind of spot plate and then heating.

Different heterogeneous catalysts can be prepared by the known processes. But testing of the catalysts is expensive and often cannot be accomplished under realistic conditions, such as with the necessary residence times of the reactants at the catalysts, because the catalysts, for example, are on a large, generally flat, support and that, for example, must be provided with the gas mixture to be converted.

The object of this invention is to make available a process for preparation of arrays of inorganic heterogeneous catalysts or their precursors, in which the catalysts produced can be tested at low cost and under conditions similar to those of the industrial process. In addition, the disadvantages of the existing systems should be avoided. Also corresponding arrays should be prepared.

The objective is attained according to the invention by preparing an array of preferably inorganic catalysts and or their precursors, built up on a body which has preferably parallel channels going through it, in which at least n channels contain n different, preferably inorganic, heterogeneous catalysts and or their precursors, with the value of n being 2, preferably 10, especially preferably 100, particularly preferably 1000, and very especially preferably 10,000.

In one embodiment of the invention, the body is a tube bundle reactor or a heat exchanger, and the channels are tubes.

In another embodiment of the invention, the body is a block of a solid material having the channels, which are, for example, in the form of holes.

Thus the heterogeneous catalysts and/or their precursors are preferably solid contact or supported catalysts and/or their precursors. They are used as bulk catalyst, tube wall coating, or auxiliary support coating.

The term "array of inorganic heterogeneous catalysts or their precursors" means an arrangement of different inorganic heterogeneous catalysts or their precursors on predetermined, spatially separated regions of a body, preferably a body with parallel channels through it, which are preferably a tube bundle reactor or a heat exchanger. The geometric relation of the individual regions with each other can be chosen freely. For example, the regions can be arranged in the manner of a row (quasi-unidimensional), or in the manner of a checkerboard (quasi-two-dimensional). For a body with parallel channels through it, preferably a tube bundle reactor or a heat exchanger with a multiplicity of tubes parallel to each other, the arrangement becomes clear on thinking of a cross-sectional surface perpendicular to the longitudinal axes of the tubes. This is a surface in which the individual tube cross sections show the different separate regions. The regions or tubes can, for example for tubes with circular cross sections, also be closely packed, so that different rows of regions can be placed in a staggered arrangement.

The term "body" describes a three-dimensional object having a multiplicity (at least n) of channels through it. The channels connect two surface areas of the body and pass through the body. Preferably the channels are essentially, preferably completely, parallel to each other. The body can be composed of one or more materials and can be solid or hollow. It can have any suitable geometric form. Preferably it has two parallel surfaces with one opening of the channel in each surface. The channels run preferably perpendicular to these surfaces. One example of such a body is a cube or cylinder in which the channels run between two parallel surfaces. Many similar geometries are conceivable, though.

The term "channel" describes a connection running through the body between two of the openings on the surface. A channel, for instance, allows a fluid to pass through the body. The channel can have any desired geometry. It can have a cross-section which varies along the length of the channel or, preferably, a constant cross section. The channel cross section can, for instance, have an oval, circular or polygonal periphery with straight or bent connections between the corners of the polygon. Preferably all the channels in the body have the same geometry (cross section and length) and are parallel with each other.

The term "tube bundle reactor" and "heat exchanger" describe assembled parallel arrangements of a multiplicity of channels in the form of tubes, in which the tubes can have any desired cross section. The tubes are arranged in a fixed spatial relation with each other. They are preferably spatially separated from each other and are preferably surrounded by a jacket which includes all the tubes. Then, for instance, a heating or cooling medium can be passed through the jacket, so that the temperatures of all the tubes can be controlled evenly.

The term "block of a solid material" describes a body of a solid material (which in turn can be made of one or more starting materials) holding channels, in the form of holes, for example. The geometry of the channels (holes) can generally be chosen freely, as described in general above for all the channels. The channels (holes) need not be made by drilling, but can, for instance, be left open in forming the solid body/block, for example, by extrusion of an organic and/or inorganic molding material (for example, by appropriate nozzle geometry in the extrusion process). This differs from tube bundle reactors or heat exchangers in that the space in the body between the channels of the block is always filled up by the solid material. Preferably the block is made of one or more metals.

The term "predetermined" means that, for example, a row of different catalysts or catalyst precursors can be incorporated into a tube bundle reactor or heat exchanger such that the assignment of the different catalysts or catalyst precursors to the individual tubes is recorded initially and can be called up later, for example, in determination of the activity, selectivity, and/or long-term stability of the individual catalysts, so as to enable a distinct assignment of specific measurements to specific catalyst compositions. It is preferable for the preparation of the catalysts or their precursors and their distribution to the different tubes of the tube bundle reactor to be computer-controlled, such that the particular composition of a catalyst and the position of the tube in which that catalyst or catalyst precursor has been placed are stored in the computer and can be recalled later. The term "predetermined" thus distinguishes from random or statistical distribution of the generally different catalysts or catalyst precursors among the tubes of a tube bundle reactor.

Preparation of the array according to the invention, preferably of inorganic heterogeneous catalysts and/or their precursors can be accomplished by different procedures:

Process a) comprises the following steps:

- a1) Preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
- a2) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions,
- a3) simultaneous or sequential coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions so that a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is placed in each channel to achieve a predetermined composition, and

- a4) if desired, heating the coated body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C for the purpose of drying and, optionally, sintering or calcining the catalysts and/or catalyst precursors.

Process b) comprises the following steps:

- b1) Preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
- b2) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions,
- b3) simultaneous or sequential coating of catalyst supports in the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions so that a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is placed in each channel to achieve a predetermined composition, and
- b4) if desired, heating the body with the coated catalyst supports in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C for the purpose of drying and, optionally, sintering or calcining the catalysts and/or catalyst precursors.

Process c) comprises the following steps:

- c1) preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
- c2) mixing of predetermined amounts of the solutions, emulsions, and/or dispersions and, if desired, of aids to precipitation in one or more reaction vessels operated in parallel,
- c3) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions to the mixtures obtained,
- c4) coating of one or more predetermined channels of the body with the mixture or with multiple mixtures,
- c5) repetition of steps c2) to c4) for other channels of the body until each channel has been coated with its predetermined composition of catalyst or catalyst precursor,
- c6) optional heating of the coated body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry and optionally sinter or calcine the catalysts and/or catalyst precursors.

It preferably comprises the following steps:

- c1) preparation of solutions of compounds of elements other than oxygen which occur in the catalyst and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
- c2) mixing of predetermined amounts of the solutions or dispersions and, if desired, of aids to precipitations in one or more reaction vessels operated in parallel with precipitation of the chemical elements that occur in the catalyst,
- c3) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions to the suspensions obtained,
- c4) coating of one or more predetermined tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger with the suspension,
- c5) repetition of steps c2) to c4) for different tubes of the tube bundle reactor or heat exchange until the tubes have been coated with their predetermined catalyst compositions,
- c6) heating of the coated tube bundle reactor or heat exchanger, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.

Process d) comprises the following steps:

- d1) preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
- d2) mixing of predetermined amounts of the solutions, emulsions, and/or dispersions and, if desired, of aids to precipitation in one or more reaction vessels operated in parallel,
- d3) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions to the mixtures obtained,
- d4) coating of the catalyst supports in one or more predetermined channels of the body with the mixture or with one or more of the mixtures,
- d5) repetition of steps c2) to c4) for other channels of the body (as a rule, that means the ones not yet coated) until the catalyst supports (preferably all of them) in the channels have been coated with their predetermined compositions (as a rule, different from each other) of catalyst or catalyst precursor,
- d6) optional heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.

In this process the adhesion of the channels (such as the inner surfaces of the tubes) of the body, or of the catalyst carrier before its coating, can be increased by chemical, physical or mechanical

pretreatment of the inner walls of the channel (such as the inside of the tube) or of the catalyst carrier or by applying an adhesive layer. This applies particularly to processes a) and c) or b) and d).

Process e comprises the following steps:

- e1) preparation of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of solid contact catalysts with predetermined compositions,
- e2) coating of each of one or more predetermined channels of the body, means having been used to prevent the heterogeneous catalysts falling out, with one or more of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with predetermined compositions,
- e3) optional heating of the body with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and/or catalyst precursors and optionally to sinter or calcine them.

Process f) comprises the following steps:

- f1) coating and optionally heating of predetermined catalyst carriers to produce predetermined catalyst supports of the nature defined above in processes b) or d) outside the body,
- f2) moving the catalyst carriers into predetermined channels in the body,
- f3) optional heating of the filled body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.

In this process it is preferable for the external form of the catalyst carriers to match the insides of the channels in the body, at least essentially, preferably approximately or entirely.

The invention also concerns inorganic arrays of heterogeneous catalysts which can be obtained by one or the foregoing processes. The arrays can also be prepared by an arbitrary combination of the foregoing processes.

The processes are suitable for producing a multiplicity of catalyst systems, such as are described, for example, in G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, Editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

The invention also concerns a process g) for determining catalytic properties, especially the activity, selectivity, and/or long-term stability of the catalysts described above and in the following in a described array, comprising the following steps:

- g1) optional activation of the catalysts in the body,
- g2) controlling the temperature of the body to a desired reaction temperature,

- g3) passing a fluid reactant or a fluid reactant mixture through (one, more, or all of) the channels of the body,
- g4) removal (preferably separately) of the reacted fluids from individual channels, or from combined channels of the body,
- g5) analysis (preferably separately) of the removed reacted fluids,
- g6) optional comparative evaluation of the results of multiple analyses.

One preferred variant of the process is characterized in that, after adjusting the body temperature to a first reaction temperature in step g2), steps g3) to g6) are carried out in succession for multiple different fluid reactants or fluid reaction mixtures, after which a flushing step with a flushing gas can be introduced, and then the body temperature can be adjusted to a second reaction temperature and the reactions above can be repeated at that temperature.

At the beginning of the analysis, the combined gas stream from the entire array can be analyzed to detect whether a reaction took place at all. After that, if there was a reaction, the outputs from the individual tubes or multiple tubes can be analyzed so as to determine an optimal catalyst with a minimal number of analytical operations.

The flow can be passed through individual tubes, multiple tubes, or all the tubes together.

Preferably the fluid reactants or fluid reaction mixture are a gas or a gas mixture.

The invention allows automated preparation and catalytic testing for the purpose of mass screening of heterogeneous catalysts for chemical reactions, especially for reactions in the gas phase, and quite particularly for partial oxidations of hydrocarbons with molecular oxygen in the gas phase (gas phase oxidations).

Suitable reactions or conversions for investigation are described in G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, Editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VBCH, Weinheim, 1997. This literature presents examples of suitable reactions primarily in Volumes 4 and 5, Sections 1, 2, 3, and 4.

Examples of suitable reactions include destruction of nitrogen oxides, ammonia synthesis, ammonia oxidation, oxidation of hydrogen sulfide to sulfur, oxidation of sulfur dioxide, direct synthesis of methyl chlorosilanes, oil refining, oxidative coupling of methane, methanol synthesis, hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide, conversion of methanol to hydrocarbons, catalytic reforming, catalytic cracking and hydrocracking, coal gasification and liquefaction, fuel cells, heterogeneous photocatalysis, synthesis of MTBE and TAME¹, isomerizations, alkylations, aromatizations, dehydrogenations, hydrogenations, hydroformylations, selective or partial oxidations, aminations, halogenations, nucleophilic

¹ Translator's note:

MTBE: methyl tertiary butyl ether.

TAME: expansion uncertain. The usual English expansion (tosyl arginine methyl ester) is clearly inapplicable. Probable meaning: tertiary amyl methyl ether (or methyl tertiary amyl ether).

aromatic substitutions, addition and elimination reactions, oligomerizations and metatheses, polymerizations, enantioselective catalysis, and biocatalytic reactions.

The invention is explained below in more detail by use of preferred embodiments.

Preparation of the inorganic heterogeneous catalyst arrays

First, two or more, preferably 10 or more, particularly preferably 100 or more, especially 1000 or more, and very especially 10,000 or more liquid starting mixtures (called mixtures in the following) are prepared. They contain the chemical elements selected from the periodic system in the form of solutions, emulsions and/or preferably suspensions (dispersions). The mixtures prepared generally differ in their chemical compositions or concentrations. It is also possible to prepare several mixtures of the same composition to check the reproducibility.

The liquid mixtures generally contain a liquid chemical component used as a solvent, emulsifier, or dispersing agent for the other components of the mixture. Organic solvents, emulsifiers and/or water, preferably water, are used as the solvents or dispersing agents.

Aside from the chemical elements of the solvent or dispersing agent, the liquid mixtures contain one or more, preferably 2 or more, especially preferably 3 or more chemical elements, but in general they do not contain more than 50 different chemical elements at proportions greater than 1% by weight. These chemical are preferably very intimately mixed into the mixtures, for example, in the form of a mixture of various miscible solutions, intimately mixed emulsions with small droplet size and/or preferably as suspensions (dispersions) containing the chemical elements involved in the general form of a finely divided precipitate, such as in the form of a chemically mixed coprecipitate. Use of sols and gels has proved particularly good, especially use of those which contain the chemical elements involved in a largely homogeneous distribution and preferably of those which exhibit adhesion and flow behavior favorable for the subsequent coating. The initial compounds for the selected chemical elements include in principle the elements themselves, preferably in finely divided form, and further all the compounds which contain the selected chemical elements in a suitable manner, such as oxides; hydroxides; basic oxides; inorganic salts, preferably nitrates, carbonates, acetates and oxalates; organometallic compounds; alkoxides, etc. The particular starting compounds may be used in solid form, or in the form of solutions, emulsions, and/or suspensions.

Preferred elemental compounds, especially of catalytically active metals, are water-soluble oxides, hydroxides, or salts of organic or inorganic acids. Active metals appear preferably in the subgroups of the periodic system of the elements, such as in the 5th and 6th subgroups for oxidation catalysts, and in the platinum group for hydrogenation catalysts. The process according to the invention also allows screening of (atypical) elements, especially metals or metal oxides, not previously known to be active.

The liquid mixture can also contain other compounds which affect the adhesive properties and the flow behavior of the liquid mixture on the inside of the channel to be coated or on the inside of the tube, or on the catalyst carrier, and which thus influence the coating properties of the liquid mixture. Organic compounds that can be named in this connection are, for instance, ethylene glycol or glycerin, as are described in DE-A 44 42 346 or, for instance, maleic acid

copolymers. Inorganic compounds include, for example, SiO_2 , organosilicon compounds or siloxanes.

The mixtures can also contain known inorganic carriers such as Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , activated charcoal, MgO , SiC or Si_3N_4 , which generally increase the accessible surface area of the catalytically active chemical elements in the mixture. They can also influence the catalytic properties of the active compounds obtained and can also influence the adhesive and flow characteristics of the mixtures obtained. As a rule, one obtains coatings which contain the preferred oxide, nitride, or carbide forms of the carrier material along with the actual catalytic material. However, the carrier materials named can also react with the chemical elements used to give a new solid material on the mixing of the components or on subsequent heating of the coating.

In addition, the mixtures used can also contain an organic and/or inorganic binder or binder system which stabilizes the mixture used. Suitable binders or binder systems include metal salts, metal oxides, basic metal oxides, basic metal phosphates, and/or compounds which melt eutectically at the use temperature of the catalyst.

The mixtures can also be adjusted to a defined pH range by addition of acids and/or bases. In many cases, suspensions at neutral pH are used. To do so, the mixture can advantageously be adjusted to a pH between 5 and 9, preferably between 6 and 8. Special results are obtained with the process according to the invention if the mixture has a high solids content of up to 95% by weight, preferably 50 to 80% by weight at low viscosity. If precipitation is inadequate, precipitating agents such as ammonia can be added.

In one preferred embodiment of the invention the mixture is stirred after and, in general, also during its preparation and its fluidity is measured continuously, but at least at the end of the preparation. That can be done, for example, by measuring the power consumption of the stirrer. Using this measurement, the viscosity of the suspension can be adjusted, as by adding other solvents or thickeners, so as to achieve optimal adhesion, coating thickness and coating evenness on the inner wall of the tube to be coated or on the auxiliary carrier (catalyst carrier) being coated.

The invention is essentially not limited to particular catalyst materials and catalyst compositions. The mixtures can be prepared in parallel or successively, usually in an automated manner, e. g., with the help of an automatic pipettor or pipetting robot or an ink-jet process such as is described, for example, in US Patent 5,449,754.

To coat the tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger according to process variation a), solutions, emulsions or suspensions of individual elements or compounds of elements can be introduced into the tubes separately, simultaneously or sequentially. Simultaneous introduction can be accomplished, for example, using a modified ink-jet printhead which has separate lines for the individual solutions, emulsions, or suspensions, and which allows them to be sprayed simultaneously. Process variation b) is preferred over this process variation a). It is carried out as follows:

To prepare the catalysts or their precursors, first solutions, emulsions and or suspensions of the elements are prepared in separate vessels. Those are often metal salt solutions, such as nitrates. The volumes of the separate solutions needed to prepare a catalyst or catalyst precursor are transferred, in the desired volume ratio, to a small separate reaction container in which the components are mixed intensely. The metering can be done with automatic pipettors or inkjets. A reaction, or precipitation of the components, can occur when the components are mixed. Precipitating agents such as ammonia can be used if desired to produce or complete precipitation, so that one often has a suspension of the mixed catalyst precursor materials.

As the suspension should have a suitable viscosity, so that it can be introduced into and distributed within a tube of the tube bundle reactor, so as to give the most even and adherent distribution of the catalyst or catalyst precursor on the inner wall of the tube, the suitable viscosity of the suspension can be adjusted to the desired value as described above using other additives. The suspension can be removed from the reaction container with pipets, for example. The suspension can be distributed in the tube, as described below, by injection or spraying. The reaction container can be completely or partially emptied in the process. Multiple reaction containers can be operated in parallel, or a single reaction container can be filled with other components, after having been partially emptied, to get a different composition.

The mixtures produced are coated in a layer 10 to 2000 μm thick on various parts of a tube reactor or heat exchange, especially a metallic one, by means of a spray process, especially on the inner walls of (preferably metallic) reaction tubes of a tube bundle reaction. In general each tube is coated with a mixture of a different composition. (It is also possible to use multiple mixtures of the same composition in multiple tubes to check the reproducibility.)

Identical catalyst compositions can also be applied to different tubes in different coating thicknesses to check on coating thickness effects (such as transport effects).

In another variation of the invention, one can use auxiliary carriers (preferably metallic or ceramic tubes) which have been coated with the liquid mixture after, or preferably before, they are inserted into the reaction tube.

The parts of the preferably metallic heat exchanger coated with the previously prepared liquid mixture are the inner walls of tubes of preferably metallic tube bundle reactors. The reaction tubes of the tube bundle reactors can have any desired cross section, but they generally have a round, especially circular, cross section. The inside diameter is preferably 0.2 to 70 mm, preferably 1 to 25 mm, and especially preferably 3 to 10 mm. The tube bundle reactor can contain up to 30,000 or more reaction tubes, preferably 10 to 20,000, and especially 100 to 10,000 reaction tubes. As a rule, each of them is coated with a mixture of different composition.

The coating with liquid mixture can be applied by sponging, slip coating, brushing, spinning, spraying and/or dipping. Also, the mixture can be poured into the individual tube and centrifuged at speeds between 200 and 1000 rpm, preferably at speeds between 300 and 800 rpm. In one preferred embodiment, the coatings on the insides of the reaction tubes are produced by spraying the liquid mixture mentioned above. The sprayed mixture material is forced into the irregularities of the substrate, preventing occurrence of air bubbles under the coating. Thus the mixture used can adhere completely to the sprayed inner surface. However, part of the mixture can be

removed by dripping out, especially if the mixture does not adhere well or if it has low viscosity. The auxiliary carriers to be coated, for instance, in the form of insides of tubes, can be completely or only partially coated. The reactor inlet and outlet in particular can be protected from being coated by a suitable means to prevent later occurrence of sealing problems when the input and output connections for the fluid are applied. Coating by spraying the mixture into the preheated tube, or applying the mixture by immersing the preheated tube, have also proven successful. That is done by preheating the metallic base structure to 60 to 500 °C, preferably 200 to 400 °C, and especially preferably to 200 to 300 °C, before spraying the suspension onto it. Then it is coated with the mixture described initially. In the process, most of the volatile components of the mixture are vaporized and a layer preferably 10 to 2000 µm thick, especially preferably 20 to 500 µm thick, of this layer of catalytically active metal oxides is formed on the preferably metallic substrate. This kind of preparation can be done, for instance, as described in DE-A-25 10 994, with the variation that the mixture is not coated on a preheated carrier but on a preheated, preferably metallic, substrate.

The coating of the reaction tube can be repeated many times in succession to produce particularly thick layers or particularly homogeneous coatings. Separate drying and/or calcining and/or sintering steps can be done between the individual coatings of a reaction tube. The inside wall coating is done, in the case of spraying, advantageously using one or more spray tubes, preferably with one or more movable spray tubes. In this process, the spray tube is moved through the tube during the spraying, for example, with an automatic system, at a defined constant or varying speed.

The thickness of the coated layer after drying and optional calcining or sintering is preferably 10 to 2000 µm, particularly preferably 20 to 500 µm.

It is also possible first to coat the inside of the tube with a coupling agent and then to coat a catalytically active cover layer containing a catalyst material on this coupling agent. The coupling agent can increase the adhesion of the catalytically active cover layer on the inside of the tube. It is also possible to increase the standing times when a coupling agent is used. Suitable coupling agents are described above.

The adhesion of the catalytic layer can also be increased by chemical, physical, or mechanical pretreatment of the inside of the tube before coating. In a chemical pretreatment, the inside of the tube can be etched with bases, for instance, or, preferably, with acids. The inside of the tube can also be roughened by blasting with a dry blasting medium, especially corundum or quartz sand, to promote adhesion. Cleaning agents which are suspensions of hard particles such as corundum in a dispersing liquid have also been used successfully.

The coating applied to the inside of the preferably metallic tube can also comprise the components of an auxiliary carrier and a catalytically active cover layer containing a catalyst material, as described, for example, in DE-A-196 00 685. In that case the auxiliary carrier preferably has an outer shape which at least essentially matches the geometry of the surface being coated. Examples of auxiliary carriers which can be considered include metallic or ceramic bodies, such as mats of wires or metal or ceramic tubes. In that case, at least the auxiliary carrier, and preferably only the auxiliary carrier, is coated with the catalytically active cover layer and the coated auxiliary carrier covers the entire inside of the reaction tube, or preferably one part of

the reaction tube. In this tube-in-tube arrangement the outer tube can, for instance, be constricted at one end to prevent the inner tubes falling out, while at the other end the excess inner tubes can be pressed into the outer tube by springs or an elastic material.

A particular feature of the process according to the invention is that each auxiliary carrier in the tube bundle reactor used generally has a different composition or a different thickness of the catalytic layer. Furthermore, the coated auxiliary carriers can easily be replaced with other auxiliary carriers with different coatings. For instance, with suitable reactor construction (provision of cutoff valves, etc.) it is possible to change individual auxiliary carriers during operation of the reactor.

When the coated tube bundle reactor is heated in vacuum or in a defined gas atmosphere to temperatures of 20 to 1500 °C, preferably 60 to 1000 °C, especially preferably 200 to 600 °C, and very especially preferably 250 to 500 °C, the solvent, preferably aqueous, is removed by drying. Also, sintering or calcining of the particles forming the coating can occur at elevated temperature. As a rule, the real catalytically active coating is obtained in this process.

The reaction tubes are preferably surrounded by a heat transfer medium, preferably a fused salt or a liquid metal such as Ga or Na, for temperature control. The liquid heat transfer medium is preferably fed into the tube bundle reactor and removed from it at opposite points, for instance, by means of a pump, so that it can be moved to a heat exchanger (e. g., an air-cooled one) for the purpose of adding or removing heat. One function of the heat transfer medium is to provide the temperature for drying, possible later sintering of the coating, and subsequent fluid phase test reaction in the reaction tubes. Another function of the heat transfer medium is to remove heat produced in the subsequent test reaction, thus preventing formation of "hot spots" along the catalyst coating, in which a higher temperature prevails locally than in the rest of the catalyst coating.

This kind of reaction control provides for the fact that heat must principally be removed during the reaction, so that practically no hot spots appear.

In another embodiment of the invention, the space between the reaction tubes is filled with a solid material, preferably a metal or a solid metal alloy. In this case, the tube bundle reactor becomes a metal block with channels or holes, as described previously. Then the inside diameter of the holes corresponds to the inside diameter of the reaction tubes of the tube bundle reactor.

It is also possible to prepare different heterogeneous catalysts with predetermined compositions in the form of 100% contact catalysts or supported catalysts by known processes, such as combinatorial processes, and to coat one or more preselected tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger with each of the previously produced heterogeneous catalysts. Then the known types of molded pieces can be used. It is possible to vary the packed depth or the content of inert material in a packing, or to adjust other packing parameters, for each individual tube.

The catalysts are tested by reacting fluid reactants or reaction mixtures, which are as a rule liquid or, preferably, gaseous. It is preferred to test oxidation catalysts by parallel or successive introduction of a gas mixture to individual, multiple, or all tubes of the coated tube bundle reactor. The gas mixture comprises a mixture of one or more saturated, unsaturated, or multiply

unsaturated organic starting materials (such as hydrocarbons, alcohols, aldehydes, etc.), oxygen-containing gases (such as air, O_2 , N_2O , NO , NO_2 , or O_3) and/or, for instance, H_2 , and optionally an inert gas such as nitrogen or a noble gas, at temperatures of 20 to 1200 °C, preferably 50 to 800 °C, especially preferably 80 to 600 °C. Parallel or successive separate removal of the individual gas streams from the individual, multiple, or all tubes of the tube bundle reactor is provided by a suitable means.

The reaction tubes of the tube bundle reactor, which are, as a rule, differently coated, are, for instance, fed a gas mixture comprising, for example, an oxygen-containing gas (e. g., air, O_2 , N_2O , NO , NO_2 , O_3) and/or H_2 and the organic material to be converted (such as propene or o-xylene). Aside from the gaseous materials listed, other gaseous materials, such as materials containing chlorine or phosphorus, may also be present. The gas mixture can be directed to the individual reactor tubes in succession. In the preferred embodiment, the gas mixture is passed through the reaction tubes in such a manner that the gas mixture passes through all the tubes simultaneously. During the buildup of the reaction, that is, during the activation time of the catalytic coatings, the feed compositions, the temperature of the heat exchange medium or of the reaction tubes, the residence time of the feed, and/or the total pressure of the gas in the tube bundle reactor can be changed. The gases leaving the reaction tubes, produced by conversion of the ingoing reaction gases, are in general removed separately, but can also be removed together, and are analyzed for their composition, for instance, by various samples or various analytical procedures.

The gas mixtures listed can also be fed to the coated tube bundle reactors immediately after coating with the suspension (omitting drying and sintering or calcining). In that case, the drying and any subsequent sintering process occur in the given gas mixture. That can change the composition of the coating inside the tube. Particularly under strongly reducing conditions, oxide coatings can lose part of all of their oxygen. Under strongly oxidizing conditions, they can absorb oxygen in their structure.

Feeding of a constant gas mixture to the individual, differently coated, reaction tubes of the tube bundle reactor can, for instance, be done through a gas supply hood which can be placed essentially gas-tight on the tube bundle reactor.

The gases used can be mixed before they are introduced into the gas supply hood, or only in it, as by means of a static mixer.

The individual reaction gases can be removed through an essentially gas-tight means placed on the tube bundle reactor, so that the individual reaction gases are taken off separately from the individual, multiple, or all the reaction tubes and separately analyzed by means of a valving system.

Another way of removing the individual gases from the individual, generally differently coated reactor tubes consists of, for instance, a mechanically moved, computer-controlled "sniffer system" with a sniffing line for the gas to be removed which is positioned essentially automatically on, in, or above the output of the individual reactor tube and then collects a sample of the reaction gas. The positioning and removal of the particular reaction gas is preferably done so that only the actual reaction gas to be analyzed later gets into the sniffer system, and not any

extra foreign outside gas. If the sniffer system is positioned on the end of the reaction tube, it is advantageous to make an essentially gas-tight application of the sniffer system to the end of the reactor tube, as by pressing the sniffer system onto the end of the reactor tube. If the sniffer system is positioned in or above the output of the particular reaction tube, then it is desirable to draw the reaction gases in by means of reduced pressure in the sniffer line, such that the volume of reaction gases drawn in is limited so that no other foreign gases are drawn into the sniffer line. In the case in which the sniffer line is positioned in the output of the particular reaction tube, it has proved particularly advantageous for the end of the sniffer tube to be constricted so that inserting the end of the sniffer line into the end of the particular reaction tube assures

that the reaction gases flowing out of the particular reaction tube are sealed off essentially gas-tight from the surrounding volume. After completion of collection of the reaction gas from the particular reaction tube of the tube bundle reactor, the sniffer system is positioned, preferably automatically, in, on, or above another reaction tube so as to accomplish the next gas collection there. This tube is as a rule the nearest output of another reaction tube. In this way, all the output gases from the reaction tubes can be sampled separately and then analyzed. It is not only possible for the sniffer line to be positioned on, on, or above the output of the reaction tube with the tube bundle reactor fixed. Alternately, the sniffer system can remain fixed with the tube bundle reactor moved appropriately. During positioning, it is also for both the sniffer system and the tube bundle reactor to be moved. With one preferred process variable the tube bundle reactor remains unchanged and only the sniffer system is moved above or onto the individual tube ends during positioning. With another preferred process variable the tube bundle reactor is rotated about its axis during positioning, while the sniffer line is moved linearly toward the axis of rotation of the tube bundle reactor and, in positioning on the particular reaction tube ends, the sniffer system is also moved parallel to the reactor axis.

It is also possible to use several sniffer systems simultaneously to sample the different reaction gases. Also, samples can be collected from multiple combined tubes.

As an alternative to the gas supply hood, the gas feed line can also [be moved] by a principle similar to collecting the gases through the "sniffer lines", so that the individual tubes are tested separately. Of course, the output gas sniffer line must be positioned synchronously with the input gas feed line.

Screening of the catalytic performances of the individual catalytic coatings of the individual reaction tubes can be accomplished by chemical analysis of the individual gas streams using suitable methods which are themselves known. The gas streams collected from the individual reaction tubes of the tube bundle reactor are analyzed separately using, for example, suitable equipment, for example, gas chromatography with FID and/or WLD² or, for example by mass spectrometry. The gas composition obtained is analyzed for its relative content of the desired product or of various desired products, and the concentrations are related to the amounts of reactants converted so as to yield values for the individual conversions (activity) and the product selectivities. In many cases it is useful to measure the product selectivities of the individual

² Translator's note:

FID: Flame ionization detector.

WLD: expansion unknown; some other gas chromatographic detector.

catalysts over a long period of generally hours to several weeks. In selection of the most suitable catalytic coating for the particular reaction, it may be useful, to limit the number of gas analyses, to make repeat measurements only of the gas compositions of selected reactor tubes which exceed a desired limiting concentration or limiting selectivity for certain products.

After the catalytic test, the inner catalytic layers which were applied can be removed so that the tube bundle reactor is again usable for a new catalytic coating.

The catalytic coatings can be renewed by removing, at least essentially, the old catalytically active cover layer of the coating and applying a new catalytically active coating by sponging, brushing, spinning, spraying and/or dipping. It is convenient to select the same coating process with which the catalytic coating just removed was applied. Removal of the old catalytically active cover layer can be accomplished in a simple manner particularly by blasting with a blasting medium such as corundum, silicon carbide, fine sand or the like. Alternatively, steam treatment or use of chemical removal methods have proven effective.

One efficient method for removing the internal coatings—for instance, after catalyst testing—is use of brushing systems, similar to bottle brushes, usually in combination with the cleaning agents described. It is preferred to remove the inside coatings in a manner which is as automated as possible.

The process according to the invention can easily be carried out in an automated form by robots. Coating of tubes with the catalyst assures optional fluid flow, causes only slight pressure loss, and prevents plugging of the individual reaction tubes of the tube bundle reactor.

The spatial separation and the unequivocal assignment of the tested coatings offers the advantage of being able to test a number of materials, generally matching the number of tubes, in parallel with reduced time and cost with one piece of equipment (tube bundle).

In comparison with other systems, such as perforated plates, CVD³ arrays, and the like, the tube bundle reactor offers the advantage of performing the testing as nearly as possible like an industrial process (scale-up capability is retained). Industrially relevant optimization can be done very rapidly and economically, particularly because many catalysts can be tested in parallel/simultaneously under the same conditions.

³ Translator's note:

CVD: not identified, but very probably "chemically vapor-deposited".

Claims

1. Array of heterogeneous catalysts and/or their precursors, comprising a body having preferably parallel channels through it and which contains at least n different heterocyclic catalysts and/or their precursors in its at least n channels, with n having the value of 2, preferably 10, particularly preferably 100, very particularly 1000 and especially preferably 10,000.
2. Array according to Claim 1, characterized in that the heterogeneous catalysts are inorganic heterogeneous catalysts.
3. Array according to Claim 1 or Claim 2, characterized in that the body is a tube bundle reactor or heat exchanger and that the channels are tubes, or the body is a block of a solid material which has the channels.
4. Array according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the heterogeneous catalysts and/or their precursors are solid catalysts or catalysts on supports and/or their precursors and are present as bulk catalyst, tube wall coating or coating on auxiliary supports.
5. Process for preparing arrays according to one of Claims 1 to 4, comprising the following steps:
 - a1) Preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
 - a2) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions,
 - a3) simultaneous or sequential coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions so that a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is placed in each channel to achieve a predetermined composition, and
 - a4) if desired, heating the coated body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C for the purpose of drying and, optionally, sintering or calcining the catalysts and/or catalyst precursors.
6. Process for preparing arrays according to one of Claims 1 to 4, comprising the following steps:
 - b1) Preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,

- b2) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions,
 - b3) simultaneous or sequential coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions so that a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is placed in each channel to achieve a predetermined composition, and
 - b4) if desired, heating the body with the coated catalyst supports in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C for the purpose of drying and, optionally, sintering or calcining the catalysts and/or catalyst precursors.
7. Process for preparing arrays according to one of Claims 1 to 4, comprising the following steps:
- c1) preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,
 - c2) mixing of predetermined amounts of the solutions, emulsions, and/or dispersions and, if desired, of aids to precipitation in one or more reaction vessels operated in parallel,
 - c3) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions to the mixtures obtained,
 - c4) coating of one or more predetermined channels of the body with the mixture or with multiple mixtures,
 - c5) repetition of steps c2) to c4) for other channels of the body until each channel has been coated with its predetermined composition of catalyst or catalyst precursor.
 - c6) optional heating of the coated tube bundle reactor or heat exchanger, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.
8. Process for preparing arrays according to one of the Claims 1 to 4, comprising the following steps:
- d1) preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or compounds of elements in the catalyst and/or catalyst precursors and, if desired, dispersions of inorganic support materials,

- d2) mixing of predetermined amounts of the solutions, emulsions, and or dispersions and, if desired, of aids to precipitation in one or more reaction vessels operated in parallel.
 - d3) if desired, addition of coupling agents, binders, viscosity controllers, pH-control agents and/or solid inorganic supports in the solutions, emulsions and/or dispersions to the mixture(s) obtained,
 - d4) coating of one or more predetermined channels of the body with the mixture or with one or more of the mixtures,
 - d5) repetition of steps c2) to c4) for other channels of the body until the catalyst supports in the channels have been coated with their predetermined compositions of catalyst or catalyst precursor,
 - d6) optional heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.
9. Process according to Claim 5 or Claim 7, characterized in that the adhesive nature of the channels of the body is increased before the coating by chemical, physical or mechanical pretreatment of the inner walls of the channels or by applying an adhesive layer.
10. Process for preparing arrays according to one of Claims 1 to 4, comprising the following steps:
- e1) preparation of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of solid contact catalysts with predetermined compositions.
 - e2) coating of each of one or more predetermined channels of the body, means having been used to prevent the heterogeneous catalysts falling out, with one or more of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with predetermined compositions,
 - e3) optional heating of the body with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels , optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and/or catalyst precursors and optionally to sinter or calcine them.
11. Process for preparing arrays according to one of Claims 1 to 4, comprising the following steps:
- f1) coating and optionally heating of predetermined catalyst supports to produce predetermined supported catalysts of the nature defined above in processes b) or d) outside the body
 - f2) moving the catalyst carriers into predetermined channels in the body

- f3) optional heating of the filled body, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range of 20 to 1500 °C to dry the catalysts and optionally to sinter or calcine them.
12. Process according to Claim 11, characterized in that the outer shape of the supported catalysts at least essentially matches the inside shape of the channels in the body.
 13. Array, obtainable by a process according to one of Claims 5 to 12.
 14. Process for determining the activity, selectivity and/or long-term stability of the catalysts in an array according to one of the claims 1 to 4 or 13, comprising the following steps:
 - g1) optional activation of the catalysts in the body
 - g2) control of the body temperature to a desired conversion temperature
 - g3) passing a fluid reactant or a mixture of fluid reactants through channels in the body
 - g4) removal of the converted fluids from individual or combined channels of the body
 - g5) analysis of the removed converted fluids
 - g6) optional comparative evaluation of the results of multiple analyses.
 15. Process according to Claim 14, characterized in that, after controlling the body temperature at a first conversion temperature in step g2), the steps g3) to g6) are carried out in succession for multiple different fluid reactants or fluid reaction mixtures after which a flushing step with a flushing gas can be introduced, and then the body can be adjusted to a second conversion temperature and the reactions above can be repeated at that temperature.
 16. Process according to Claim 14 or 15, characterized in that the fluid reactant or the fluid reaction mixture is a gas or a gas mixture.
 17. Process according to one of Claims 14 to 16, characterized in that the reaction is a gas-phase oxidation.
 18. Process according to Claim 17, characterized in that a reaction mixture containing molecular oxygen is used.
 19. Process according to Claim 6 or Claim 8, characterized in that the ability of the catalyst support to adhere to the body is increased before the coating by chemical, physical or mechanical pretreatment of the catalyst support or by applying an adhesive layer.
 20. Process according to one of Claims 5 to 12 and 14 to 19, characterized in that the process is automated.



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 198 05 719 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
B 01 J 35/04
B 01 J 37/02
B 01 J 8/06
G 01 N 31/10

(21) Aktenzeichen: 198 05 719.9
(22) Anmeldetag: 12. 2. 98
(43) Offenlegungstag: 19. 8. 99

DE 198 05 719 A 1

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

(72) Erfinder:
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE;
Demuth, Dirk, Dr., 68161 Mannheim, DE; Schueth,
Ferdi, Prof. Dr., 61440 Oberursel, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 37 42 332 C2
DE 41 09 049 A1
US 53 24 483
US 40 99 923
WO 98 03 521 A1
WO 97 32 208 A1

MOATES, F.C., et.al.: Infrared Thermographic
Screening of Combinatorial Libraries of
Heterogeneous Catalysts. In: Ind. Eng. Chem.
Res., 1996, 35, S.4801-4803;
Chemical Abstracts, Vol.107, 1987, Ref. 42179y;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren

(57) Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut, der bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Arrays umfaßt die folgenden Schritte:

a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

DE 198 05 719 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren und nach diesem Verfahren erhaltene Katalysatoren.

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner Substanzen gerichtet ist, die sogenannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese umgesetzt und untersucht, ob das entstandene Reaktionsgemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, mußte in einem weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

Bei einem anderen Ansatz der kombinatorischen Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßen. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reaktionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so daß bei beispielsweise gegebener pharmakologischer Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

In F. M. Menger et al., "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", *J. Org. Chem.* 1995, 60, Seiten 6666 bis 6667 ist die Herstellung von organischen Katalysatoren mit kombinatorischen Verfahren beschrieben. An ein Polyallylamin wurden über Amidbindungen 8 funktionalisierte unterschiedliche Carbonsäuren gebunden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Metallionen über eine Komplexbildung an das Polymer gebunden. Die erhaltenen Polymere wurden sodann auf ihre Phosphatase-Aktivität hin untersucht. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatoren nach einem automatisierten Herstellungsverfahren erhalten wurden. Es ist lediglich die Herstellung einzelner Katalysatoren beschrieben.

In C. L. Hill, R. D. Giall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 114 (1996), Seiten 103 bis 111 ist die kombinatorische Herstellung und Testung von Polyoxometallaten für die aerobe Oxidation von Tetrahydrothiophen beschrieben. Die Polyoxometallate wurden durch Vermischen unterschiedlicher Anteile von Metallsalzlösungen der gewünschten Metalle hergestellt. Dazu wurden Wolframat-, Molybdat- und Vanadatlösungen sowie eine Natriumhydrogenphosphatlösung hergestellt. Nach dem Dosieren der entsprechenden Lösungen wurde der pH-Wert auf einen vorbestimmten Wert eingestellt und eine Umsetzung herbeigeführt. Die erhaltenen Katalysatoren wurden in gelöster Form für die Umsetzung eingesetzt. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatorherstellung automatisiert erfolgte.

Verfahren zur gezielten Dosierung unterschiedlicher Mengen verschiedener flüssiger Reaktanten in ein Array

von Reaktionsgefäßen, die beispielsweise einer Tüpfelplatte ähneln können, sind in US 5.444.754 beschrieben. Dazu wird der Druckkopf eines Tintenstrahldruckers, der mit Vorratslösungen der Reaktanten verbunden ist, mit Hilfe eines XY-Positionierers über dem Array bewegt und die Abgabe der Flüssigkeiten mit einem Computer gesteuert.

In F. C. Moathes et al., "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4801 bis 4803 ist die Untersuchung kombinatorisch hergestellter Bibliotheken von Heterogenkatalysatoren durch IR-Untersuchung beschrieben. Die Katalysatoren bestanden aus unterschiedlichen Elementmetallen, die auf Aluminiumoxid aufgebracht waren. Sie wurden in bezug auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation untersucht. Die einzelnen Katalysatoren wurden durch Tränken von Aluminiumoxid-Pellets in entsprechenden Metallsalzlösungen, Trocknen und Calcinieren hergestellt. Dabei ist nicht angegeben, ob die Herstellung automatisiert erfolgte.

Die unterschiedlichen Pellets wurden an vorbestimmten Plätzen auf einem Träger abgelegt und unter Reaktionsbedingungen mit Wasserstoff kontaktiert. Bei einer katalytischen Aktivität erwärmte sich der Katalysator, und die Erwärmung wurde mit Hilfe einer Infrarot-Kamera gemessen, wodurch die aktiven Katalysatoren ermittelt werden konnten.

In B. E. Baker et al., "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, Seiten 8721 bis 8722 ist die Herstellung von unterschiedlich zusammengesetzten Metalloberflächen durch kombinatorische Verfahren beschrieben. Dazu wird eine silanbeschichtete Glasplatte mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine kolloidale Goldlösung eingetaucht, so daß sich ein Gradient der Goldverteilung auf dem Substrat ergibt. Nach Entnehmen und Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und in eine Silberionenlösung eingetaucht, so daß sich ein weiterer Konzentrationsgradient auf der Platte ergibt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", *Science* 268 (1995), Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBaCuO-Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird. Nach dem Calcinieren liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden.

In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrenntes Dosieren der einzelnen Nitratlösungen der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes Aufheizen erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren können unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Testung der Katalysatoren ist jedoch aufwendig und kann oft nicht unter realistischen Bedingungen, z. B. mit den erforderlichen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator, erfolgen, da die Katalysatoren beispielsweise auf einem größeren, im allgemeinen flach ausgebildeten Träger vorliegen und dieser bei-

spielsweise mit einem umzusetzenden Gasgemisch beschickt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Arrays aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern, bei dem die erhaltenen Katalysatoren mit geringerem Aufwand und unter Bedingungen getestet werden können, die einem großtechnischen Verfahren ähnlich sind. Zudem sollen die Nachteile der bestehenden Systeme vermieden werden. Auch entsprechende Arrays sollen bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist, in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche, vorzugsweise anorganische, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10 000 hat.

Dabei ist der Körper gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, und die Kanäle sind Rohre.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Körper ein Block aus einem Massivmaterial, der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist.

Dabei sind die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer vorzugsweise Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und liegen als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.

Der Begriff "Array aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern" bezeichnet dabei eine Anordnung unterschiedlicher anorganischer Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufer auf vorbestimmten, räumlich voneinander getrennten Bereichen eines Körpers, bevorzugt eines Körpers mit parallelen durchgehenden Kanälen vorzugsweise eines Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers. Die geometrische Anordnung der einzelnen Bereiche zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Bereiche in Art einer Reihe (quasi eindimensional) oder eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Körper mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Bereiche oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Bereichen zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff "Körper" beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens n) durchgehender Kanäle aufweist. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Körpers und laufen durch den Körper hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Der Körper kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Er kann jede geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Körpers ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch den Körper hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt einen Körper aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengeometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist der Block aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut.

Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer derart in einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher eingebracht wird, daß die Zuordnung der unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Längzeitstabilität der einzelnen Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für bestimmte Meßwerte zu bestimmten Katalysatorzusammensetzungen zu ermöglichen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Katalysatoren oder deren Vorläufer auf die unterschiedlichen Rohre des Rohrbündelreaktors rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Katalysators und die Position des Rohrs im Rohrbündelreaktor, in das der Katalysator oder Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der im allgemeinen unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer auf die Rohre eines Rohrbündelreaktors.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 5
- a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, 10
- a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und 15
- a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer. 20

Das Verfahren b umfaßt die folgenden Schritte:

- b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 25
- b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, 30
- b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und 40
- b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer. 45

Das Verfahren c) umfaßt die folgenden Schritte:

- c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 55
- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen, 60
- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en), 65
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind, 5
- or) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt es die folgenden Schritte:

- c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 5
- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente, 10
- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension, 15
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension, 20
- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Rohre mit den jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind, 25
- c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren. 30

Das Verfahren d) umfaßt die folgenden Schritte:

- d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 5
- d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen, 10
- d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en), 15
- d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen, 20
- d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Körpers, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind, 25
- d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den be-

schichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z. B. der Innenfläche der Rohre) des Körpers oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z. B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert werden. Dies trifft insbesondere auf die Verfahren a) und c) bzw. b) und d) zu.

Das Verfahren e) umfaßt die folgenden Schritte:

- e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren f) umfaßt die folgenden Schritte:

- f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,
- f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,
- f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

Die Erfindung betrifft auch anorganische Heterogenkatalysator-Arrays, die nach einem der vorstehenden Verfahren erhältlich sind. Die Arrays können auch durch eine beliebige Kombination der vorstehenden Verfahren hergestellt werden.

Die Verfahren eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 1997 beschrieben sind.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren g) zur Bestimmung katalytischen Eigenschaften, insbesondere der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der vorstehend und nachstehend beschriebenen Katalysatoren in einem beschriebenen Array, umfassend die folgenden Schritte:

- g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,
- g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,
- g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch (einen, mehrere oder alle der) Kanäle des Körpers,
- g4) (vorzugsweise getrennter) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,
- g5) (vorzugsweise getrennte) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,
- g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analyseergebnisse mehrerer Analysen.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

Es kann zu Beginn der Analyse der gesammelte Gasstrom des ganzen Arrays analysiert werden, um eine Umsetzung überhaupt nachzuweisen. Danach können beim Vorliegen einer Umsetzung die Austräge der einzelnen Rohre oder mehrerer Rohre analysiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an Analysevorgängen einen optimalen Katalysator zu ermitteln.

Es können einzelne Rohre oder mehrere oder alle Rohre zusammengefaßt durchströmt werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch.

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von Heterogen-Katalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlorosilanen, Ölraffination, Oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthese von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten

Ausführungsformen näher erläutert

Herstellung der anorganischen Heterogenkatalysator-Arrays

Zuerst erfolgt die Herstellung von zwei oder mehreren, bevorzugt 10 oder mehr, ganz besonders bevorzugt 100 oder mehr, insbesondere von 1000 und mehr, speziell 10 000 oder mehr flüssigen Ausgangsmischungen (im folgenden als Mischungen bezeichnet), die ausgewählte chemische Elemente des Periodensystems enthalten, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder bevorzugt Suspensionen (Dispersionen), wobei sich die hergestellten Mischungen im allgemeinen in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Konzentration unterscheiden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als Lösungsmittel oder Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt.

Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfsmittels enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, wobei i. a. aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z. B. in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, in- nigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z. B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.

Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide oder Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der 5. und 6. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen oder Metalloxiden.

Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die Hafteigenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Kanalinnenseite beziehungsweise Rohrinne- nseite oder Katalysatorträger und damit die Beschichtungseigenschaften der flüssigen Mischung, beeinflussen. Hierbei sind als orga-

nische Verbindungen z. B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 44 42 346 beschrieben sind, oder z. B. Maleinsäure-Copolymeren und als anorganische Verbindungen z. B. SiO_2 , Si-organische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

Weiterhin können die Mischungen bekannte anorganische Trägermaterialien wie Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , Aktivkohle, MgO , SiC oder Si_3N_4 enthalten, die i. a. die der Katalyse zugängliche Oberfläche der in der Mischung enthaltenen katalytisch wirksamen chemischen Elemente erhöhen, die darüber hinaus die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Aktivmassen beeinflussen können und die ebenfalls die Haft- und Fließeigenschaften der erhaltenen Mischung beeinflussen können. In der Regel werden dabei Beschichtungen erhalten, die das bevorzugt oxidische, nitridische oder carbidische Trägermaterial neben dem eigentlichen katalytischen Material enthalten. Bei der Mischung der Komponenten oder beim anschließenden Aufheizen der Beschichtung kann das genannte Trägermaterial aber auch mit den darüber eingesetzten chemischen Elementen zu einem neuen Festkörpermaterial reagieren.

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z. B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metalloxide, Metalloxidhydroxide, Metalloxidhydroxid-Phosphate und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist. Bei ungenügender Fällung können Fällungshilfsmittel, wie Ammoniak zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z. B. durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z. B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Rohrinne- wand oder dem zu beschichtenden Hilsträger (Katalysatorträger) resultiert.

Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf bestimmte Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der Mischung kann parallel oder nacheinander erfolgen und erfolgt in der Regel in automatisierter Form, z. B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder Pipettierroboters oder auch eines Ink-Jet-Verfahrens, wie es beispielsweise in US 5.449.754 beschrieben ist.

Zur Beschichtung der Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers nach Verfahrensvariante a) können Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzelner Elemente oder Elementverbindungen voneinander getrennt gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in die Rohre eingebracht werden. Das gleichzeitige Einbringen kann beispielsweise mit Hilfe eines modifizierten Ink-Jet (Tintenstrahldrucker-Druckkopfes) erfolgen, der getrennte Zuleitungen für die einzelnen Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen enthält und das gleichzeitige Versprühen erlaubt. Gegenüber dieser

Verfahrensvariante a ist die Verfahrensvariante b bevorzugt, die insbesondere wie folgt durchgeführt wird:

Zur Herstellung der Katalysatoren oder deren Vorläufer werden zunächst Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der benötigten Elemente in separaten Gefäßen hergestellt. Hierbei handelt es sich oft um Metallsalzlösungen, beispielsweise Nitrate. Von den separaten Lösungen werden die für die Herstellung eines Katalysators oder Katalysatorvorläufers erforderlichen Mengen im gewünschten Mengenverhältnis in einen kleinen separaten Reaktionsbehälter überführt, in dem eine intensive Vermischung der Komponenten erfolgt. Die Dosierung kann beispielsweise mit Hilfe von Pipettierautomaten oder Ink-Jet erfolgen. Beim Vermischen der Komponenten kann es zu einer Reaktion oder Fällung der Komponenten kommen. Mit Hilfe von Fällungsmitteln wie Ammoniak wird gegebenenfalls eine Fällung herbeigeführt oder vervollständigt, so daß oft eine Suspension des gemischten Katalysatorvorläufermaterials vorliegt.

Da die Suspension eine geeignete Viskosität aufweisen sollte, um in ein Rohr des Rohrbündelreaktors eingebracht und verteilt werden zu können, so daß sich eine möglichst gleichmäßige und weitgehend hafteste Verteilung des Katalysators oder Katalysatorvorläufers auf der Rohrinne wand ergibt, kann, falls notwendig, die geeignete Viskosität der Suspension wie vorstehend beschrieben mit weiteren Zusatzstoffen auf den gewünschten Wert gezielt eingestellt werden. Das Entnehmen der Suspension aus dem Reaktionsbehälter kann dabei beispielsweise mit Pipetten, die Verteilung im Rohr, wie nachstehend beschrieben, durch Verspritzen oder Versprühen erfolgen. Der Reaktionsbehälter kann dabei ganz oder teilweise geleert werden. Es können mehrere Reaktionsbehälter parallel betrieben werden, oder ein Reaktionsbehälter kann nach teilweisem Entleeren mit anderen Komponenten aufgefüllt werden, um zu einer veränderten Zusammensetzung zu gelangen.

Die Beschichtung mit den hergestellten Mischungen erfolgt, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens, auf verschiedene Teile eines insbesondere metallischen Rohrreaktors oder Wärmetauschers, insbesondere auf die Rohrinne wanden von (bevorzugt metallischen) Reaktionsrohren eines Rohrbündelreaktors mit einer 10 bis 2000 µm dicken Schicht, wobei im allgemeinen jedes Rohr mit einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet wird (zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung in mehreren Rohren eingesetzt werden).

Zur Überprüfung von Schichtdickeneffekten (wie Transporteigenschaften) können auch die gleichen Katalysatorzusammensetzungen mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Rohren aufgebracht werden.

In einer weiteren Variante der Erfindung werden Hilfsträger (bevorzugt metallische oder keramische Rohre) verwendet, die nach oder bevorzugt vor dem Einsetzen in die Reaktionsrohre eines Rohrbündelreaktors mit der flüssigen Mischung beschichtet worden sind.

Bei den mit der zuvor hergestellten flüssigen Mischung beschichteten Teilen des, bevorzugt metallischen, Wärmetauschers handelt es sich vorzugsweise um die Rohrinne wanden von, bevorzugt, metallischen Rohrbündelreaktoren. Die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors können einen beliebigen Querschnitt aufweisen, weisen aber in der Regel einen runden und insbesondere kreisförmigen Querschnitt auf. Der Innendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 70 mm, vorzugsweise 1 bis 25 mm, besonders bevorzugt 3 bis 10 mm. Der Rohrbündelreaktor kann bis zu 30 000 Reaktionsrohre oder mehr, bevorzugt 10 bis 20 000, besonders bevorzugt 100 bis 10 000 Reaktionsrohre enthalten, die in der Regel jeweils mit einer anders zusammengesetzten Be-

schichtung versehen werden.

Die Beschichtung mit flüssigen Mischungen kann durch Schwämmeln, Schlickern, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht werden. Weiterhin kann die Mischung in die einzelnen Rohre eingegossen und bei Drehzahlen zwischen 200 und 1000 U/min, vorzugsweise bei Drehzahlen zwischen 300 und 800 U/min, geschleudert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Beschichtungen auf die Innenseite der Reaktionsrohre durch das Aufspritzen der oben genannten flüssigen Mischung hergestellt. Das aufgespritzte Mischungsmaterial preßt sich dabei in die Rauigkeiten der Untergrundoberfläche ein, wobei Luftblasen unter der Beschichtung verhindert werden. Dabei kann die eingesetzte Mischung vollständig auf der besprühten Innenseite haften. Es kann aber auch, insbesondere bei geringerer Haftung und/oder niedriger Viskosität der Mischung ein Teil der Mischung durch Herabtropfen wieder ausgetragen werden. Die zu beschichtenden Hilfsträger, z. B. in Form von Innenrohren können vollständig oder nur teilweise beschichtet werden. Dabei können insbesondere der jeweilige Reaktorrohreingang und Reaktorrohrausgang durch eine geeignete Vorrichtung von der Beschichtung ausgespart werden, um später auftretende Dichtungsprobleme mit den anzuschließenden Zuführungs- und Abführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern. Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem bevorzugt metallischen Grundkörper gebildet. Diese Art der Herstellung kann z. B. wie in DE-A-25 10 994 beschrieben erfolgen mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten bevorzugt metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsrohre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohres getrennte Trocknungs- und/oder Calcinier- und/oder Sinterschritte eingeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen, vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z. B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierenden Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls Calcinierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm.

Zusätzlich kann vor der Beschichtung auf dem Innenrohr zuerst ein Haftvermittler und anschließend auf diesem Haftvermittler eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht aufgetragen werden. Durch den Haftvermittler kann die Anhaftung der katalytisch wirkenden Deckschicht auf dem Innenrohr erhöht werden. Außerdem können bei Verwendung eines Haftvermittlers die Standzeiten verlängert werden. Geeignete Haftvermittler sind vorstehend beschrieben.

Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Elemente durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die Innenrohre z. B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren geätzt werden. Weiterhin kann z. B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium, insbesondere Korund oder Quarzsand aufgeraut werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z. B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit darstellen.

Darüber hinaus kann die Beschichtung auf dem vorzugsweise metallischen Innenrohr die Bestandteile Hilfsträger und eine Katalysatormaterialie enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht umfassen, wie dies beispielsweise in der DE-A-196 00 685 beschrieben ist. Dabei weist der Hilfsträger bevorzugt eine äußere Form auf, die der Geometrie der zu beschichtenden Oberfläche zumindest im wesentlichen entspricht. Als Hilfsträger kommen dabei beispielsweise metallische oder keramische Körper in Frage, z. B. Geflechte aus Draht oder Rohre aus Metall oder Keramik. Dabei ist mindestens der Hilfsträger und bevorzugt nur der Hilfsträger mit der katalytisch wirkenden Deckschicht beschichtet und der beschichtete Hilfsträger im gesamten Reaktionsinnenrohr oder bevorzugt in einem Teil des Reaktionsinnenrohres angeordnet. Bei dieser Rohr-im-Rohr-Anordnung kann das Außenrohr beispielsweise an einem Ende eine Verjüngung aufweisen, um ein Herausfallen des Innenrohres zu verhindern, am anderen Ende können die überstehenden Innenrohre beispielsweise durch Federn oder ein federndes Material in das Außenrohr gedrückt werden.

Das besondere an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß jeder Hilfsträger in dem verwendeten Rohrbündelreaktor im allgemeinen eine andere Zusammensetzung oder auch eine andere Schichtdicke der katalytischen Beschichtung aufweist. Darüber hinaus können die beschichteten Hilfsträger leicht gegen andere Hilfsträger mit anderen Beschichtungen ausgetauscht werden. Beispielsweise kann durch eine geeignete Reaktorkonstruktion (Vorsehen von Absperrventilen usw.) ein Wechsel einzelner Hilfsträger während des Betriebs des Reaktors möglich sein.

Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder unter einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C, bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung durch Trocknen vom bevorzugt wäßrigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter Temperatur kann darüber hinaus eine Versinterung oder Calcinierung der die Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozeß wird in der Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre bevorzugt von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzsäuremelze oder von flüssigem Metall wie Ga oder Na umgeben. Dabei wird das flüssige Wärmeträgermedium bevorzugt an einander gegenüberliegenden Stellen des Rohrbündelreaktors zu- und abgeführt, z. B. mittels einer Pumpe, um es anschließend zwecks Wärmeab- oder -Wärmeaufnahme über einen (z. B. luftgekühlten) Wärmetauscher zu führen. Das Wärmeträgermedium sorgt zum einen dafür, daß die Temperatur für die Trocknung, für die sich eventuell anschließende Sinterung der Beschichtung und für die anschließende Fluidphasentestreaktion in den Reaktionsrohren eingestellt wird. Zum anderen wird durch das Wärmeträgermedium die bei der anschließenden Testreaktion anfallende Wärmemenge abgeführt und damit entlang

der Katalysatorbeschichtung die Bildung sogenannter heißer Flecken (Hot Spots), in denen lokal eine höhere Temperatur herrscht als in der übrigen Katalysatorbeschichtung, unterdrückt.

Diese Art der Reaktionsführung sorgt dafür, daß die bei der Reaktion auftretende Wärme hervorragend abgeführt wird, so daß praktisch kein Hot-Spot mehr auftritt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der zwischen den Reaktionsrohren befindliche Raum mit einem festem Material, vorzugsweise einem Metall oder mit einer festen Metallegierung ausgefüllt. In diesem Fall geht der Rohrbündelreaktor in einen wie vorstehend beschriebenen Materialblock, insbesondere Metallblock mit Kanälen bzw. Bohrungen über. Dabei entspricht der Innendurchmesser der Bohrungen dem Innendurchmesser der Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors.

Es ist auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form von Vollkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken. Dabei können die bekannten Arten von Formkörpern verwendet werden. Für jedes Einzelrohr ist es möglich, die Schutthöhe oder den Inertgehalt einer Schüttung zu variieren oder andere Schüttungsparameter einzustellen.

Die Testung der Katalysatoren erfolgt durch Umsetzung von fluiden Reaktanten oder Reaktionsgemischen, die in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig vorliegen. Vorzugsweise erfolgt die Testung von Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Rohre des beschichteten Rohrbündelreaktors mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten (z. B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc.), Sauerstoff-haltigem Gas (z. B. Luft, O₂, N₂O, NO, NO₂, O₃) und/oder z. B. H₂, und gegebenenfalls einem Inertgas, z. B. Stickstoff oder einem Edelgas, bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt bei 50 bis 800°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 600°C, wobei mittels einer geeigneten Vorrichtung die parallel oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors sichergestellt wird.

Durch die in der Regel unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors wird beispielsweise ein Gasgemisch aus z. B. einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z. B. Luft, O₂, N₂O, NO, NO₂, O₃) und/oder H₂ und dem umzusetzenden organischen Edukt (beispielsweise Propen oder o-Xylol) geleitet. Neben den genannten gasförmigen Stoffen können auch noch weitere gasförmige Stoffe, wie Cl- oder P-haltige Stoffe zugegeben sein. Dabei kann die Gasmischung nacheinander durch die einzelnen Reaktorrohre geleitet werden. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Durchleitung der Gasmischung durch die Reaktionsrohre in der Weise, daß alle Rohre gleichzeitig von der Gasmischung durchströmt werden. Dabei kann während des Hochfahrens der Reaktion, d. h. während der Aktivierungszeit der katalytischen Beschichtungen die Zusammensetzung des Feeds, die Temperatur des Wärmetauschermediums beziehungsweise des Reaktionsrohres, die Verweilzeit des Feeds und/oder der Druck des Gesamtgases im Rohrbündelreaktor verändert werden. Die das jeweilige Reaktionsrohr verlassenden Produktgase, die durch Umsetzung der eingesetzten Reaktionsgase entstehen, werden im allgemeinen separat, aber gegebenenfalls auch zusammengefaßt abgeleitet und, z. B. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung,

mittels diverser Sonden beziehungsweise Analyseverfahren analysiert.

Die Beaufschlagung des beschichteten Rohrbündelreaktors mit der genannten Gasmischung kann auch direkt nach der Suspensionsbeschichtung erfolgen (unter Auslassen des Trocknens und Sinterns oder Calcinierens), wobei in diesem Fall der Trocknungs- und eventuell anschließende Sinterprozeß unter dem genannten Gasgemisch stattfindet. Dabei kann sich die Zusammensetzung der Innenrohrbeschichtung ändern. Insbesondere können oxidische Beschichtungen unter stark reduzierenden Bedingungen ihren Sauerstoff teilweise oder völlig abgeben oder unter stark oxidierenden Bedingungen Sauerstoff in ihre Struktur aufnehmen.

Die Zuleitung einer konstanten Gasmischung zu den einzelnen, unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors kann z. B. über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufsetzbare Gasversorgungshaube erfolgen.

Die Vermischung der eingesetzten Gase kann vor der Zuleitung in die Gasversorgungshaube oder erst in dieser, z. B. mit Hilfe eines statischen Mischers, erfolgen.

Die Ableitung der einzelnen Reaktionsgase kann über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufgesetzte Vorrichtung erfolgen, wobei die einzelnen Reaktionsgase der einzelnen mehrerer oder aller Reaktionsrohre separat abgeleitet und über eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.

Eine andere Art, die einzelnen Abgase der jeweiligen im allgemeinen unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre separat abzuleiten, besteht in einer z. B. computergesteuert mechanisch bewegten "Schnüffelvorrückung" mit einer Schnüffelleitung für das zu entnehmende Gas, die im wesentlichen automatisch auf, in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres positioniert wird und anschließend eine Reaktionsgasprobe entnimmt. Die Positionierung und Entnahme des jeweiligen Reaktionsgases wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß nur das eigentliche, später zu analysierende Reaktionsgas und kein zusätzliches Fremdgas von außen in die Schnüffelleitung gelangt. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrückung auf dem Reaktionsrohrende erfolgt, so ist eine im wesentlichen gasdichte Anbringung der Schnüffelleitung auf dem Reaktionsrohrende, z. B. durch Andrücken der Schnüffelvorrückung auf die Stirnseite des Rohrreaktors, von Vorteil. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrückung in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Reaktionsgase über einen in der Schnüffelleitung eingestellten Unterdruck in der Weise in die Schnüffelvorrückungen zu saugen, daß die Menge der angesaugten Reaktionsgase so begrenzt ist, daß keine zusätzlichen Fremdgase in die Schnüffelleitung hineingesaugt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich im Fall der Positionierung der Schnüffelleitung in den Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erwiesen, wenn das Ende der Schnüffelleitung in der Weise verjüngt ist, daß durch das Einstecken der Schnüffelleitung in das Ende des jeweiligen Reaktionsrohres eine im wesentlichen gasdichte Abdichtung der aus dem betreffenden Reaktionsrohr austretenden Reaktionsgase gegen den Außenraum gewährleistet ist. Nach erfolgter Entnahme von Reaktionsgas aus dem betrachteten Reaktionsrohr des Rohrbündelreaktors wird die Schnüffelvorrückung - vorzugsweise automatisch - auf, in oder über einem anderen, in der Regel dem nächstgelegenen Ausgang eines weiteren Reaktionsrohres positioniert, um dort die nächste Gasentnahme zu bewerkstelligen. Auf diese Art und Weise können alle Abgase der Reaktionsrohre für eine Probenahme separat angefahren und anschließend analysiert werden. Es ist nicht nur möglich, daß die Positionierung auf, in

oder über dem Reaktionsrohrausgang bewegt wird und der Rohrbündelreaktor feststeht, sondern die Schnüffelleitung kann während der Positionierung feststehen und der Rohrbündelreaktor entsprechend bewegt werden. Während der Positionierung können auch sowohl die Schnüffelvorrückung als auch der Rohrbündelreaktor eine Bewegung erfahren. In einer bevorzugten Verfahrensvariante bleibt der Rohrbündelreaktor unverändert und nur die Schnüffelvorrückung wird während der Positionierung über oder auf die jeweiligen Reaktionsrohrenden bewegt. In einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante erfährt der Rohrbündelreaktor während der Positionierung eine Drehbewegung um seine Achse, während die Schnüffelleitung bei einer Positionierung über den jeweiligen Reaktionsrohrenden eine lineare Bewegung in Richtung zur Drehachse des Rohrbündelreaktors durchführt, während bei einer Positionierung auf den jeweiligen Reaktionsrohrenden die Schnüffelvorrückung eine zusätzliche Bewegung parallel zur Reaktorachse durchführt. Es können auch mehrere Schnüffelvorrückungen gleichzeitig für die Probenahme der verschiedenen Reaktionsgase eingesetzt werden. Zudem kann auch eine Probenahme mehrerer zusammengefaßter Rohre erfolgen.

In analoger Weise, wie die Gasabführung über sogenannte Schnüffelleitungen erfolgt, kann auch als Alternative zur Gasversorgungshaube die Gaszuleitung über ein solches Prinzip erfolgen, wobei eine sequentielle Testung der einzelnen Rohre erfolgt. Dabei muß natürlich die Abgasschnüffelleitung synchron zur Frischgaszuführungsleitung positioniert werden.

Das Screening der katalytischen Performance der einzelnen katalytischen Beschichtungen der einzelnen Reaktionsrohre kann durch chemische Analyse der jeweiligen Gasströme mittels geeigneter, an sich bekannter Methoden erfolgen. Die aus den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors einzeln abgeleiteten Gasströme werden dabei z. B. mittels geeigneter Vorrichtungen z. B. über Gaschromatographie mit FID und/oder WLD als Detektor, oder z. B. mittels Massenspektrometrie einzeln auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dabei wird die erhaltene Gaszusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an gewünschtem Produkt beziehungsweise an verschiedenen gewünschten Produkten analysiert und die erhaltenen Konzentrationen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt, wobei sich Werte für die jeweiligen Umsätze (Aktivität) und Produktselektivitäten ergeben. Dabei ist es in vielen Fällen nützlich, die Produktselektivitäten der einzelnen Katalysatoren über einen längeren Zeitraum von im allgemeinen Stunden bis mehreren Wochen zu messen. Bei der Selektion der für die jeweilige Reaktion geeignetsten Katalysatorbeschichtung kann es, um die Zahl der Gasanalysen zu beschränken, nützlich sein, die Wiederholungsmessungen nur noch an Gaszusammensetzungen von ausgewählten Reaktorrohren zu bestimmen, die eine gewünschte Grenzkonzentration oder Grenzselektivität an bestimmten Produkten überschreiten.

Nach dem katalytischen Test können die aufgetragenen katalytischen Innenbeschichtungen entfernt werden, so daß der erhaltene Rohrbündelreaktor wieder einer erneuten katalytischen Beschichtung zugänglich ist.

Die Katalysatorbeschichtungen können dadurch erneuert werden, daß die alte katalytisch wirkende Deckschicht der Beschichtung zumindest im wesentlichen abgetragen wird und eine neue katalytisch wirkende Beschichtung durch Schwämmeln, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht wird. Zweckmäßigerweise wird man dasselbe Beschichtungsverfahren wählen, mit dem die zuvor entfernte katalytische Beschichtung aufgebracht worden ist. Das Abtragen der alten katalytisch wirkenden Deckschicht

der Beschichtung kann insbesondere durch Strahlen mit einem Strahlmedium, z. B. Kerand, Siliciumcarbid, feinem Sand, der dergleichen, auf einfache Weise geschenen. Alternativ hat sich auch eine Behandlung mit Wasserdampf oder die Verwendung von chemischen Abtragmethoden bewährt.

Eine effiziente Methode zur Entfernung der Innenbeschichtungen – beispielsweise nach der Katalysatorrestung – stellt der Einsatz von Bürsteneinrichtungen, z. B. analog einer Flaschenbürste, in der Regel in Verbindung mit den beschriebenen Reinigungsmitteln dar. Bevorzugt ist die Entfernung der Innenbeschichtungen auf zumindest weitgehend automatisiertem Wege.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht in automatisierter Form von Robotern durchgeführt werden. Eine Beschichtung von Rohren mit dem Katalysator gewährleistet eine optimale Strömung des Fluids, verursacht nur geringen Druckverlust und verhindert Verstopfungen in den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors.

Die räumliche Trennung und eindeutige Zuordnung der getesteten Beschichtungen bietet den Vorteil, mit einem Apparat (Rohrbündel) gleichzeitig eine im allgemeinen der Anzahl an Rohren entsprechende Anzahl an Materialien parallel mit reduziertem Kosten- und Zeitaufwand testen zu können.

Weiterhin bietet der Rohrbündelreaktor im Vergleich zu anderen Systemen, z. B. Lochplatten, CVD-Arrays, usw. den Vorteil, möglichst nahe an einem technischen Prozeß (scale-up-Fähigkeit bleibt erhalten) zu testen. Es kann sehr schnell und kostengünstig eine technisch relevante Optimierung durchgeführt werden, insbesondere auch, weil eine Vielzahl von Katalysatoren parallel/gleichzeitig unter gleichen Bedingungen getestet werden kann.

Patentansprüche

1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.
2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.
3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Kanäle Rohre sind, oder der Körper ein Block aus einem Massivmaterial ist, der die Kanäle aufweist.
4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.
5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
 - a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
 - a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regeln-

den Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen.

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

6. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

- b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und
- b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

7. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

- c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,
- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den

jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

e6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

8. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,

d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere Kanäle des Körpers, bis die in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Kanäle des Körpers vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trock-

nen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

11. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der in Anspruch 6 oder 8 definierten Art außerhalb des Körpers,

f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,

f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanallinneren im Körper zumindest im wesentlichen entspricht.

13. Array, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12.

14. Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der Katalysatoren in einem Array nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, umfassend die folgenden Schritte:

g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,

g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,

g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch Kanäle des Körpers,

g4) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,

g5) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,

g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt

g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch handelt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Umsetzung um eine Gasphasenoxidation handelt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein molekularer Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgemisch eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Katalysatorträger im Körper vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 und 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren automatisiert erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65